

CCA-561

541.124.7:547.636.3

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

## Berechnung der Aktivierungsenergien für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung substituierter Stilbene, Stilbazole und Stilbazolium-Salze

L. Klasinc

Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb, Jugoslawien  
und

H. Güsten

Synvar Research Institute, Palo Alto, California, U.S.A.

Eingegangen am 18. Juli 1969.

Die Aktivierungsenergien der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung substituierter Stilbene, Stilbazole und Stilbazolium-Salze werden mittels der HMO-Methode berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit dem Mechanismus der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung diskutiert.

### EINLEITUNG

Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung erfolgt durch Rotation um die Brücken—C=C—Doppelbindung. Durch Energieaufnahme »dissoziiert« die C=C— $\pi$ —Bindung, wodurch freie Drehbarkeit um die verbleibende  $\sigma$ -Bindung erreicht wird. Ein Maß für die Höhe des Potentialberges, der die freie Drehbarkeit in der  $\pi$ -Elektronenstruktur des Grundzustandes behindert, ist die Aktivierungsenergie für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung.

Trotz zahlreicher kinetischer Untersuchungen herrscht bisher keine völlige Klarheit über die Elektronenstruktur des auf dem Gipfel des Potentialberges liegenden Übergangszustands sowie über die Höhe des zu überwindenden Potentialberges bei den verschiedenen *cis-trans*-Isomeren. Eyring *et al.*<sup>1,2</sup> unterscheiden auf Grund von experimentellen Daten und eigenen Berechnungen zwei Mechanismen, eine »normale« *cis-trans*-Isomerisierung mit Aktivierungsenergien um 40 Kcal/Mol und Aktionskonstanten von  $A = 10^{11} - 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  und eine »nicht adiabatische« Isomerisierung mit Aktivierungsenergien von 20—25 Kcal/Mol und Aktionskonstanten um  $10^5 \text{ sec}^{-1}$ . Während die normale *cis-trans*-Isomerisierung im Singulett-Zustand erfolgt, soll die thermische Isomerisierung mit niedrigen Aktivierungsenergien und niedrigen Aktionskonstanten durch eine diskontinuierliche  $\pi$ -Elektronenanregung im niedrigsten Triplett-Zustand verlaufen.

Vor kurzem haben wir gefunden, daß die thermische *cis-trans*-Isomerisierung von Stilbazolium-Salzen<sup>3</sup> mit Aktivierungsenergien um 20 Kcal/Mol und normalen Aktionskonstanten erfolgt. Wir haben deshalb die Aktivierungsenergien dieser Verbindungen berechnet, um sie mit den experimentellen Daten zu vergleichen.

## BERECHNUNGSMETHODE

Die thermische *cis-trans*-Isomerisierung folgt einer einfachen monomolekularen Kinetik und ist daher Berechnungen gut zugänglich. Im Falle der Stilbene, Stilbazole und Stilbazolium-Salze liegt das thermodynamische Gleichgewicht vollständig bei der *trans*-Form<sup>4</sup>, sodaß die Ausgangsverbindung für die zu untersuchende Isomerisierung die *cis*-Form ist. Die  $\pi$ -Elektronenverteilung der Verbindungen in der *cis*-Form haben wir mittels der einfachen HMO-Methode berechnet. Der Einfluß der *p*-Substituenten oder der Heteroatome X im Ring, bzw. deren Coulomb-Integrale  $\alpha_X$  und Resonanz-Integrale  $\beta_{CX}$  werden durch die Parameter  $h_X$  und  $k_{CX}$  in den Beziehungen  $\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$  und  $\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta_{CC}$  berücksichtigt. Die Verdrillung der beiden Phenylringe in der nicht ebenen *cis*-Form wird nach Rasch<sup>5</sup> am besten durch eine Änderung von  $\beta_{C=C}$  und  $\beta_{C-Ring}$  berücksichtigt, wobei Werte von 0,97  $\beta_{C=C}$  und 0,87  $\beta_{C-Ring}$  beim *cis*-Stilben die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert.

TABELLE I

Parameter für die HMO-Berechnungen

X	N	N'	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Ring—C=C—Ring
$h_X$	0.5	2.0	1.0	1.9	$h_C = 0.25$ $h_N = 1.8$ $h_O = 1.5$	—
$k_{CX}$	1.0	1.0	0.8	0.8	$k_{CN} = 0.9$ $k_{NO} = 1.7$	$k_{C-Ring} = 0.87$ $k_{C=C} = 0.97$

Da sich während des Elementaraktes der *cis-trans*-Isomerisierung in erster Näherung nur die Energie der  $\pi$ -Elektronen ändert, ergibt sich die zu berechnende Aktivierungsenergie aus der Differenz der  $\pi$ -Elektronenenergie im Grundzustand und der  $\pi$ -Elektronenenergie des Übergangszustandes, in welchem das  $\pi$ -Elektronensystem in zwei unabhängige, senkrecht auf einander stehende Teile getrennt ist. Murgulescu und Simon<sup>6,7</sup> haben gezeigt daß der experimentelle Befund, daß unsymmetrisch 1,2-disubstituierte Äthylene leichter isomerisieren als symmetrische, durch die Berechnung dann gut wiedergegeben wird, wenn im Übergangszustand sämtliche  $\pi$ -Elektronen in die Orbitale beider senkrecht auf einander stehender Molekülhälften paarweise in Reihenfolge ihrer steigender Energie untergebracht werden. Das hat zur Folge, daß z. B. bei unsymmetrisch substituierten Diphenyläthylenen der Übergangszustand nicht mehr aus zwei Radikalen vom Benzyltyp besteht, sondern daß durch Paaren von Elektronen im tieferen der Orbitale ein mehr polarer Übergangszustand zustande kommt. Wir haben auf diese Weise jeweils die Energie beider Teile berechnet und die Differenz

$$\Delta = (E\pi)_{total} - (E\pi)_{1-} - (E\pi)_{2-}$$

der  $\pi$ -Elektronenenergie des Ausgangszustandes  $(E\pi)_{total}$  und der Summe der  $\pi$ -Elektronenenergien der beiden Benzyl-Hälften  $(E\pi)_{1-}$  und  $(E\pi)_{2-}$  im Über-

gangszustand bestimmt. Die Größe  $\Delta$ , ein Maß für die Aktivierungsenergie der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung, konnten wir mit Hilfe der bekannten Aktivierungsenergie für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung des Dideuteroäthylens<sup>8</sup> von 65 Kcal/Mol, was einem Energiewert von  $\beta = 32.5$  Kcal/Mol entspricht, direkt mit den experimentell gemessenen Aktivierungsenergien vergleichen. Die Eichung aller Aktivierungsenergien auf die des Äthylens berücksichtigt die wesentlichen Effekte. Es ist jedoch zu erwarten, dass Beiträge zur Aktivierungsenergie auch aus dem  $\sigma$ -System, den Konformationsänderungen sowie aus den Coulomb-Wechselwirkungen erfolgen. Die 65 Kcal/Mol des Dideuteroäthylens sind von Rabinovitch<sup>8</sup> mit dem um  $90^\circ$  verdrehten niedrigsten Singulett-Zustand des Äthylens identifiziert worden und entsprechen der  $\pi$ -Bindungsenergie der C=C-Doppelbindung.

### ERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivierungsenergien für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung wurde für substituierte Stilbene, Stilbazole und Stilbazolium-Salze durchgeführt. Dabei wurden 1,2-disubstituierte Äthylene mit Phenyl-, *p*-substituierte Phenyl-, Naphthyl-, Pyridyl- und Pyridinium, sowie (*N*-äthyl)-Chinolinium-Gruppen berechnet. Eine Zusammenstellung sämtlicher Rechenergebnisse, der  $\pi$ -Elektronenenergie  $(E\pi)_{\text{total}}$ , der  $\pi$ -Elektronenenergie des Übergangszustandes  $(E\pi)_{1-}$  und  $(E\pi)_{2-}$  sowie die berechneten und experimentellen Aktivierungsenergien wird in Tabelle II gegeben.

In Abb. 1 wird der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Aktivierungsenergien graphisch dargestellt.

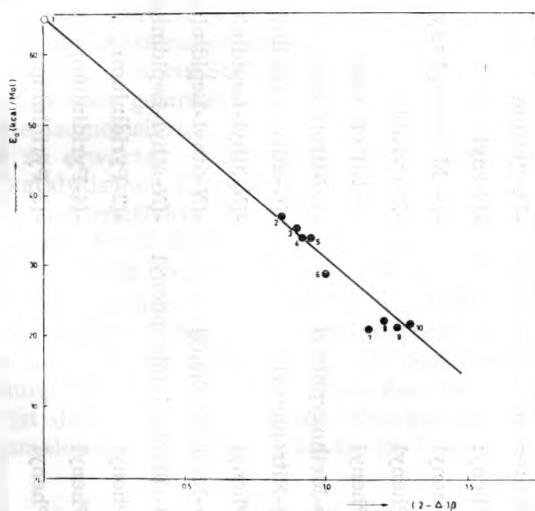


Abb. 1. Vergleich der berechneten  $(2 - \Delta)\beta$  und experimentellen ( $E_a$ ) Aktivierungsenergien für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung von substituierten Stilbenen, Stilbazolen und Stilbazolium-Salzen. (Um eine Auftragung von 2 bis Null  $\Delta\beta$  auf der Abszisse zu vermeiden, wurde der Wert  $(2 - \Delta)\beta$  aufgetragen).

TABELLE II

Ergebnisse der HMO-Berechnung für die thermische cis-trans-Isomerisierung substituierter Stilbene, Stilbazole und Stilbazolium-Salze

Nr.	1-	cis-1,2-Äthylene 2-	$(E_{\pi})_{\text{total}}$	$(E_{\pi})_{1-}$	$(E_{\pi})_{2-}$	$\Delta$	$E_a$	$E_a(\text{exp})$
1	-Deuterium	-Deuterium	2.0000	0.0000 <sup>·</sup>	0.0000 <sup>·</sup>	2.0000	65.0	65.0 <sup>8</sup>
2	-Phenyl	-Phenyl	18.6010	8.7206 <sup>·</sup>	8.7206 <sup>·</sup>	1.1598	37.7	36.7 <sup>9</sup>
3	-Phenyl	-p- Methoxyphenyl	22.6074	8.7206 <sup>·</sup>	12.7817 <sup>+</sup>	1.1051	34.2	35.5 <sup>10</sup>
4	-Phenyl	-(2-Pyridyl)	19.1539	8.7206 <sup>+</sup>	9.3484 <sup>·</sup>	1.0849	35.3	34.4 <sup>11</sup>
5	-Phenyl	-p-Nitrophenyl	30.2529	8.7206 <sup>+</sup>	20.4772 <sup>·</sup>	1.0551	34.3	34.0 <sup>10</sup>
6	-p-Methoxyphenyl	-p-Nitrophenyl	34.2608	12.7817 <sup>+</sup>	20.7817 <sup>·</sup>	1.0019	32.6	28.8 <sup>10</sup>
7	-p-Nitrophenyl	-(N-äthyl-Lepidinium)	38.7380	20.3114 <sup>+</sup>	17.5791 <sup>·</sup>	0.8475	27.5	20.5 <sup>3</sup>
8	-Phenyl	-(N-äthyl-Lepidinium)	27.0949	8.7206 <sup>+</sup>	17.5791 <sup>·</sup>	0.7952	25.8	22.2 <sup>3</sup>
9	-p-Methoxyphenyl	-(N-äthyl-Lepidinium)	31.1077	12.7817 <sup>+</sup>	17.5791 <sup>·</sup>	0.7469	24.3	21.0 <sup>3</sup>
10	-p-Dimethylaminophenyl	-(N-äthyl-Lepidinium)	29.3954	11.1153 <sup>+</sup>	17.5791 <sup>·</sup>	0.7010	22.8	21.6 <sup>3</sup>
11	-Phenyl	-(2-Pyridinium)	21.3393	8.7206 <sup>+</sup>	11.7336 <sup>·</sup>	0.8851	28.8	
12	-Phenyl	-(4-Pyridinium)	21.3226	8.7206 <sup>+</sup>	11.6955 <sup>·</sup>	0.9065	29.5	
13	-Phenyl	-(3-Pyridinium)	21.2965	8.7206 <sup>+</sup>	11.4122 <sup>·</sup>	1.1637	37.8	
14	-Phenyl	-(3-Pyridyl)	19.1500	8.7206 <sup>+</sup>	9.2692 <sup>·</sup>	1.1602	37.7	
15	-Phenyl	-(4-Pyridyl)	19.1523	8.7206 <sup>+</sup>	9.3439 <sup>·</sup>	1.0878	35.4	
16	-Phenyl	-1-Naphthyl	24.3056	8.7206 <sup>·</sup>	14.4954 <sup>·</sup>	1.0896	35.4	

\* Das Zeichen +, - oder · zeigt, ob bei der Berechnung der  $\pi$ -Elektronenenergie der entsprechenden Teile im Übergangszustand ein Elektron mehr, weniger oder die gleiche Anzahl wie bei der Berechnung des Grundzustandes hat.

## DISKUSSION

Während *cis*-Stilben<sup>9</sup>, substituierte *cis*-Stilbene<sup>10</sup> und 2-Stilbazol<sup>11</sup> erst bei sehr hohen Temperaturen\* in das *trans*-Isomere übergehen und für diese *cis-trans*-Isomerisierungen Aktivierungsenergien von über 30 Kcal/Mol gemessen werden, erfolgt die thermische *cis-trans*-Isomerisierung der Stilbazolium-Salze<sup>3</sup> schon bei Zimmertemperatur mit Aktivierungsenergien um 20 Kcal/Mol. Trotz der niedrigen Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten von  $A = 10^{10} - 10^{12} \text{ sec}^{-1}$  ist nicht anzunehmen, daß die thermische *cis-trans*-Isomerisierung hier nach einem anderen Mechanismus verläuft als bei den Stilbenen mit hohen Aktivierungsenergien. Der lineare Verlauf der berechneten mit den experimentellen Aktivierungsenergien (Abb. 1) stützt diese Annahme genügend. Eine Unterscheidung in »normale« und »nicht adiabatische« thermische *cis-trans*-Isomerisierung<sup>1,2</sup> erscheint nicht mehr sinnvoll<sup>12,13</sup>. Auch das Vorliegen einer isokinetischen Beziehung für alle substituierten Stilbene<sup>14</sup> und 1,2-substituierten Äthylene<sup>15</sup> bei der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung ist ein Indiz für einen gemeinsamen Isomerisierungsmechanismus. Die frühen Arbeiten über thermische *cis-trans*-Isomerisierungen mit niedrigen Aktionskonstanten und Aktivierungsenergien<sup>12,13</sup> haben einer neuerlichen experimentellen Überprüfung nicht Stand gehalten<sup>16-21</sup>. Auch das letzte gültige Beispiel für eine »nicht adiabatisch« *cis-trans*-Isomerisierung über den Triplett-Zustand — die thermische Isomerisierung, des Maleinsäuredimethylesters<sup>22-24</sup> — ergibt bei einer erneuten experimentellen Überprüfung<sup>21</sup> hohe Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten. Diese neuen Daten stimmen gut mit den von Murgulescu und Simon<sup>6</sup> berechneten Werten überein. Es hat sich gezeigt, daß neben der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung Nebenreaktionen, bzw. Zersetzungsprozesse<sup>12,13,25,26</sup> verlaufen. Die dabei entstehenden Radikale bewirken offensichtlich eine katalytische *cis-trans*-Isomerisierung. Am Beispiel der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung der Azobenzole konnte gezeigt werden, daß eine Katalyse sowohl die Aktivierungsenergie wie auch die Aktionskonstanten erniedrigt<sup>27</sup>. Auch die thermische *cis-trans*-Isomerisierung des *cis*-Stilbens in Maleinsäuredimethylester als Lösungsmittel benötigt eine geringere Aktivierungsenergie mit kleiner Aktionskonstante<sup>12</sup> als die Isomerisierung des *cis*-Stilbens in flüssiger Phase<sup>9</sup>.

Es ist daher zu erwarten, daß die Herabsetzung der Aktivierungsenergie — soweit keine katalytischen Effekte vorliegen — im wesentlichen auf Struktur- bzw. Substituenteneffekte beruht. Die Aktivierungsenergie und die  $\pi$ -Bindungsenergie der C=C-Bindung wird danach zu einem beachtlichen Teil durch die Wechselwirkung zwischen den an der C=C-Bindung befindlichen Seitengruppen mit den beiden Elektronen der  $\dot{\text{C}}-\dot{\text{C}}$ -Bindung bei der Rotation um die  $\sigma$ -Bindung bestimmt. Bei zunehmender Torsion werden die  $\pi$ -Elektronen ungepaarter und die Wechselwirkung mit den Seitengruppen erniedrigt die für die Drehung Benötigte Energie. Nach dem hier angewandten Hückel-Orbital-Modell ist diese Erniedrigung der Energie besonders groß, wenn sie durch einen intramolekularen Charge-transfer im Übergangszustand begünstigt wird\*\*.

\* In 20 Stunden wird *cis*-Stilben bei 214° C thermisch nur zu 8% zu *trans*-Stilben isomerisiert<sup>9</sup>.

\*\* Beim unsubstituierten *cis*-Stilben wird die Aktivierungsenergie der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung gegenüber dem Dideuteroäthylen nur um die Mesomerieenergie zweier Benzylradikale von zusammen 28 Kcal/Mol vermindert (Tabelle II, Nr. 2). Die Mesomerieenergie des Benzylradikals beträgt 14 Kcal/Mol<sup>28</sup>.

Ein Vergleich der bisher in Tabelle II noch nicht gemessenen thermischen *cis-trans*-Isomerisierungen mit den errechneten Werten kann darüber nähere Information geben. Bei den 2- und 4-Stilbazolium-Salzen (Tabelle II, Nr. 11 und 12) einerseits und dem 3-Stilbazolium-Salz (Tabelle II, Nr. 13) andererseits ergibt die HMO-Berechnung eine Differenz von 8—9 Kcal/Mol in den Aktivierungsenergien. Diese große Energiedifferenz läßt einen Unterschied von mehreren Zehnerpotenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Isomerisierung erwarten.

## LITERATUR

1. J. L. Magee, W. Shand, und H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 677.
2. H. M. Meilburt, R. A. Harman, A. V. Tobolky und H. Eyring, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **44**, (1943) 371.
3. H. Güsten und D. Schulte-Frohlinde, in Vorbereitung.
4. G. Fischer, K. A. Muszkat und E. Fischer, *J. Chem. Soc.* 1968 (B), 1156.
5. G. Rasch, *Z. physik. Chem.* (Leipzig) **219** (1962) 180.
6. I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Z. physik. Chem.* (Leipzig) **221** (1962) 29.
7. I. G. Murgulescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.* **11** (1966) 21.
8. J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 315.
9. F. W. J. Taylor und A. R. Murray, *J. Chem. Soc.* **1938**, 2078.
10. M. Calvin und H. W. Alter, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 768.
11. T. Katsumoto und A. Honda, *Nippon Kagaku Zasshi*, **84** (1963) 527. *C. A.* **59** (1963) 15254.
12. H. Güsten, Report-Nr. KFK 244 (1964), AEC Accession No. 13402, Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, Germany.
13. R. B. Cundall in G. Porter, *Progress in Reaction Kinetics* II (1964) 165.
14. J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* **20** (1955) 1202.
15. M. C. Lin und K. J. Laidler, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 973.
16. M. J. Molera und E. Ariza, *Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid) **B 54**, 247 (1958); **C 131**, 428 (1960).
17. W. F. Anderson, J. A. Bell, J. M. Diamond und K. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2384.
18. B. S. Rabinovitch und K. W. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5065.
19. R. B. Cundall und T. F. Palmer, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1936.
20. A. Lifshitz, J. H. Bauer und E. L. Resler, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2056.
21. W. W. Kwie und W. C. Gardiner, *Tetrahedron Letters* **1963**, 405.
22. G. B. Kistiakowsky und M. Nelles, *Z. physik. Chem.* **152** (1931) 369. M. Nelles und G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 2208.
23. M. Davies und F. P. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **51** (1955) 1506.
24. E. F. McCoy, S. S. G. Parfitt und I. G. Ross, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1079.
25. B. S. Rabinovitch und M. J. Hulatt, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 592.
26. C. Steel, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1588.
27. D. Schulte-Frohlinde, *Ann. Chem.* **612** (1958) 138.
28. S. W. Benson und J. H. Buss, *J. Phys. Chem.* **61** (1957) 104.

## IZVOD

**Račun energija aktivacije za termičku *cis-trans*-izomerizaciju supstituiranih stilbena, stilbazola i stilbazol-soli***L. Klasinc i H. Güsten*

Energije aktivacije za termičku *cis-trans*-izomerizaciju supstituiranih stilbena, stilbazola i stilbazol-soli računate su pomoću HMO metode te uspoređene s eksperimentalnim vrijednostima. Na osnovu tih rezultata diskutira se mehanizam termičke *cis-trans*-izomerizacije.

INSTITUT »RUĐER BOŠKOVIĆ«  
ZAGREB

I

SYNVAR RESEARCH INSTITUTE  
PALO ALTO

Primljeno 18. srpnja 1969.